

Obtenção de cetonas aromáticas por acoplamento de Suzuki catalisado por Pd₂dba₃ sob irradiação de micro-ondas

Daniela de Luna Martins^{1*} (PQ), Lúcia C. S. Aguiar² (PQ)

¹Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Campus do Valonguinho, Outeiro de São João Batista s/n, Centro, Niterói, RJ 24020-141, Brasil. deluna@uff.vm.br

²Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária CT Bloco A, Rio de Janeiro RJ 21941-970, Brasil.

Palavras Chave: cetonas, acoplamento de Suzuki, paládio, cloretos de ácido, micro-ondas.

Introdução

Cetonas aromáticas são blocos de construção importantes em síntese orgânica. O cetoprofeno, por exemplo, é um antiinflamatório anti-estereoidal inibidor da produção de prostaglandinas.

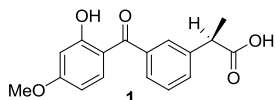


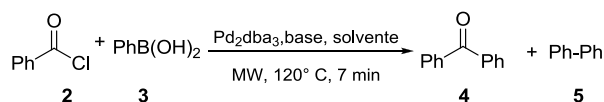
Figura 1. Estrutura do cetoprofeno

Tradicionalmente, as cetonas aromáticas podem ser obtidas por reação de Friedel-Crafts ou pela adição de reagentes organometálicos aos derivados de ácidos carboxílicos.¹ O meio fortemente ácido empregado na reação de Friedel-Crafts não é adequado aos substratos sensíveis e a reação com organometálicos pode produzir o álcool terciário como subproduto ou produto principal.

A reação de Suzuki² é uma poderosa ferramenta para a formação de ligação C-C, ocorrendo sob condições brandas. Neste trabalho, utilizou-se o acoplamento de Suzuki entre cloretos de ácidos carboxílicos e ácidos arilborônicos empregando o Pd₂dba₃ como pré-catalisador, sob irradiação de micro-ondas (MO), na obtenção de cetonas aromáticas.

Resultados e Discussão

Inicialmente, as condições reacionais foram otimizadas, empregando a reação entre o cloreto de benzoíla (**2**) e o ácido fenilborônico (**3**) com o Pd₂dba₃ como catalisador sob irradiação de MO (Esquema 1, Tabela 1). Para comparação, realizou-se também a reação com aquecimento convencional, empregando um banho de óleo pré-aquecido a 120° C (entrada 1).



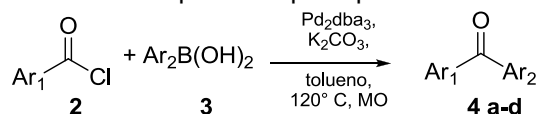
Esquema 1. Reação de Suzuki

Tabela 1. Reação de Suzuki sob MO

	Solvente	Base	Razão 4:5 ^a
1	Tolueno	Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	12:1 (28:1) ^a
2	MeCN	Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	63:1 (44%) ^b
3	Tolueno	K ₂ CO ₃	32:1
4	Tolueno	K ₃ PO ₄	10:1
5	Tolueno/PEG-200	K ₃ PO ₄	24:1
6	Tolueno/BmimCl	Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	13:1
7	Tolueno/Brij-35	Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	10:1

^aDeterminado por CG-EM. T= 120° C, 7 min; 0,5 mmol PhC=OCl; 0,5 mmol PhB(OH)₂. ^aBanho de óleo (120° C). ^bConversão do cloreto de benzoíla aos produtos de acoplamento.

As condições reacionais otimizadas (entrada 3) foram empregadas na obtenção de diferentes cetonas aromáticas (Esquema 2), as quais foram obtidas como os produtos principais.



4a (Ar₁= Ph, Ar₂= Ph): R = 97%

4b (Ar₁= 4-NO₂Ph, Ar₂= Ph): R = 86%

4c (Ar₁=Ph, Ar₂= 4-FPh): R = 86%

4d (Ar₁=Ph, Ar₂= 4-HOPh): R = 99%

Esquema 2. Arilcetonas por reação de Suzuki

Conclusões

Cetonas aromáticas foram obtidas em bons rendimentos cromatográficos (86-99%) em 7 min.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ.

¹a) Gooßen, L. J.; Gosh, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3458.

²a) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457. b) Martins, D. L.; Alvarez, H. M.; Aguiar, L. C. S. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6814.